

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-188110

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 10-365137

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1998

(72)Inventor : ENDO EIJI
SHIMODAIRA TETSUJI
KUNIHARA YASUHIRO

(54) SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS GAS DIFFUSION ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid high polymer electrolyte fuel cell having a high output.

SOLUTION: This gas diffusion electrode for a solid high polymer electrolyte fuel cell contains a catalyst and a carbon sulfonic acid type ion exchange resin containing fluoride, the ion exchange resin can be obtained by hydrolyzing and oxidizing the precursor of the ion exchange resin having -SO₂F and the precursor has a fused extrusion temperature of 80-170° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-188110

(P2000-188110A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	B 5 H 0 1 8
	4/88		Z 5 H 0 2 6
	8/02		E
	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-365137

(22) 出願日 平成10年12月22日 (1998. 12. 22)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 遠藤 栄治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 下平 哲司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池及びそのガス拡散電極

(57) 【要約】

【課題】 高出力の固体高分子電解質型燃料電池の提供。

【解決手段】 触媒と含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂とを含有してなり、前記イオン交換樹脂は、末端に $-SO_3F$ を有する前記イオン交換樹脂の前駆体を加水分解及び酸化処理して得られ、かつ前記前駆体は、溶融押出し温度が $80 \sim 170^\circ\text{C}$ である固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】触媒と含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂とを含有してなり、前記イオン交換樹脂は、末端に $-SO_2F$ を有する前記イオン交換樹脂の前駆体を加水分解及び酸型化処理して得られ、かつ前記前駆体は、熔融押出し温度が $80 \sim 170^\circ C$ であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項 2】前記イオン交換樹脂は、イオン交換容量が $0.5 \sim 2.0$ ミリ当量/g 乾燥樹脂である請求項 1 に記載の固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項 3】触媒とイオン交換樹脂とを含有してなるガス拡散電極が燃料極及び空気極とされ、膜状固体高分子電解質の片面に前記燃料極が、もう一方の面に前記空気極が、それぞれ配置された固体高分子電解質型燃料電池において、前記空気極及び前記燃料極の少なくとも一方に含有される前記イオン交換樹脂は、末端に $-SO_2F$ を有する前記イオン交換樹脂の前駆体を加水分解及び酸型化処理して得られ、かつ前記前駆体は、熔融押出し温度が $80 \sim 170^\circ C$ である含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂であることを特徴とする固体高分子電

【請求項 4】前記イオン交換樹脂は、イオン交換容量が $0.5 \sim 2.0$ ミリ当量/g 乾燥樹脂である請求項 3 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項 5】前記空気極及び前記燃料極ともに前記イオン交換樹脂を含有する請求項 3 又は 4 に記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池及びそのガス拡散電極に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。固体高分子電解質型燃料電池は、かつてジェミニ計画及びバイオサテライト計画で宇宙船に搭載されたが、当時の電池出力密度は低かった。その後、より高性能のアルカリ型燃料電池が開発され、現在のスペースシャトルに至るまで宇宙用にはアルカリ型燃料電池が採用されている。

【0003】ところが、近年技術の進歩により固体高分子電解質型燃料電池が再び注目されている。その理由として次の 2 点が挙げられる。(1) 固体高分子電解質として高導電性の膜が開発された。(2) ガス拡散電極層に用いられる触媒をカーボンに担持し、さらにこれをイオン交換樹脂で被覆することにより、きわめて大きな活性が得られるようになった。

【0004】そして、固体高分子電解質型燃料電池の電極・固体高分子電解質膜接合体（以下、単に接合体という）の製造方法に関して多くの検討がなされている。現

在検討されている固体高分子電解質型燃料電池は、作動温度が $50 \sim 120^\circ C$ と低いため、排熱が燃料電池の補機動力等に有効利用しがたい欠点がある。これを補う意味でも固体高分子電解質型燃料電池は、特に高い出力密度を要求されている。また実用化への課題として、燃料及び空気利用率の高い運転条件下でも高エネルギー効率、高出力密度が得られる接合体の開発が要求されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】低作動温度かつ高ガス利用率の運転条件下では、特に触媒上への物質移動が電極反応の律速となりやすい。具体的には、イオン交換樹脂で被覆された触媒上にガスが迅速に拡散することが必要であるが、従来のイオン交換樹脂材料では満足できる特性が得られていない。

【0006】また、電極に含まれるイオン交換樹脂は、通常溶媒に溶解した溶液を用いて電極に含有させるが、従来の材料では常温常圧では溶媒に溶解することが困難であり、オートクレーブ中で高温で溶解しなければならない等の問題がある。さらに、このようにして得られたイオン交換樹脂溶液は粘度が高く、触媒を十分に被覆できない問題がある。

【0007】一方、接合体を形成する方法としては、イオン交換樹脂と触媒を含む層からなる空気極及び燃料極を高分子固体電解質である膜にホットプレスして接合する方法が通常用いられ、イオン交換樹脂はホットプレス時に熔融し、膜と電極を結合するバインダとしても機能する。しかし、従来の材料では、ホットプレスの温度は $150 \sim 180^\circ C$ の比較的高い温度でなければイオン交換樹脂が熔融せず、膜と電極が十分に接合できないことが知られている。その際、イオン交換膜及びイオン交換樹脂はその温度にさらされるために含水率が低下し、その結果電気抵抗が上昇し、電池としての出力が低下する問題がある。

【0008】そこで、本発明は、低作動温度かつ高ガス利用率の運転条件下でも触媒上へのガスの迅速な移動を可能としかつ含水率が高いイオン交換樹脂を含むガス拡散電極を提供し、該ガス拡散電極を有することにより出力が高い高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、触媒と含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂とを含有してなり、前記イオン交換樹脂は、末端に $-SO_2F$ を有する前記イオン交換樹脂の前駆体を加水分解及び酸型化処理して得られ、かつ前記前駆体は、熔融押出し温度が $80 \sim 170^\circ C$ であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極を提供する。

【0010】また、本発明は、触媒とイオン交換樹脂とを含有してなるガス拡散電極が燃料極及び空気極とされ、膜状固体高分子電解質の片面に前記燃料極が、もう

一方の面に前記空気極が、それぞれ配置された固体高分子電解質型燃料電池において、前記空気極及び前記燃料極の少なくとも一方に含有される前記イオン交換樹脂は、末端に $-SO_2F$ を有する前記イオン交換樹脂の前駆体を加水分解及び酸型化処理して得られ、かつ前記前駆体は、熔融押出し温度が $80 \sim 170^\circ\text{C}$ である含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池を提供する。

【0011】本発明のガス拡散電極に含まれる含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂は、末端が $-SO_2F$ である樹脂からなる前駆体（以下、単に前駆体という。）を加水分解及び酸型化処理して得られる。この前駆体としては、 $CF_2=CF_2$ と $CF_2=CF-(OCF_2CFX)_n-O-$ （ CF_2 ）、 $-SO_2F$ で表されるフルオロビニル化合物（式中、 m は $0 \sim 3$ の整数、 n は $1 \sim 12$ の整数、 p は 0 又は 1 であり、 X は F 又は CF_3 である。）との共重合体が好ましい。上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる。ただし、下記式中、 q は $1 \sim 8$ の整数、 r は $1 \sim 8$ の整数、 s は $1 \sim 8$ の整数、 t は $1 \sim 3$ の整数を示す。

【0012】

【化1】 $CF_2=CF-O-(CF_2)_q-SO_2F$ 、
 $CF_2=CF-OCF_2CF(CF_3)-O-(CF_2)_q-SO_2F$ 、
 $CF_2=CF(CF_3)-SO_2F$ 、
 $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))-O-(CF_2)_q-SO_2F$ 。

【0013】なお上記共重合体には、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等の含フッ素オレフィン、又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位や、エチレン、塩化ビニリデン等の非フッ素系オレフィンに基づく重合単位が、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位のうちの 25 重量%以下であればテトラフルオロエチレンに基づく重合単位の一部と置き換わって含まれていてもよい。

【0014】前駆体は、 $-SO_2F$ が例えば $NaOH$ や KOH 等の水溶液により加水分解された後、塩酸や硫酸等の水溶液により酸型化され酸型樹脂に変換される。例えば KOH 水溶液により加水分解される場合は $-SO_2F$ が $-SO_2K$ に変換され、その後 K イオンがプロトンに置換されることで目的のイオン交換樹脂が得られる。また、加水分解と酸型化処理は同時に行ってもよい。

【0015】本発明のガス拡散電極に含まれるイオン交換樹脂は、前駆体の熔融押出し温度が $80 \sim 170^\circ\text{C}$ であり、特に $100 \sim 160^\circ\text{C}$ が好ましい。なお、本発明において、熔融押出し温度とは、長さ 1mm 、内径 1mm のノズルを用い、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の押出し圧力の条件で樹脂の熔融押出しを行った際、押出し量が $100\text{m}^3/\text{秒}$ となる温度を示すものとする。本明細書では、以下この熔融押出し温度を T_g と呼ぶものとする。

T_g は、樹脂の分子量の目安となる数値であり、一般に T_g が高いほど分子量は大きい。

【0016】 T_g が 80°C 未満の樹脂及び該樹脂を前駆体とする樹脂は、構造上固体状態を維持するのが困難であるため、本発明のガス拡散電極に含まれるイオン交換樹脂としては適さない。また前駆体の T_g が 170°C を超えると、イオン交換樹脂の分子量が大きくて含水率が低くなり、電気伝導度が低下するとともに、溶媒に溶解しにくいと溶液化しにくく、触媒粒子を効果的に被覆できにくくなる。

【0017】前駆体の T_g が上記範囲であると触媒粒子が効果的に被覆されることに加え、イオン交換樹脂の含水率が高くなるため、ガスのイオン交換樹脂に対する溶解、拡散が容易となる。そのため触媒上での電極反応において物質移動による過電圧の増加、すなわち電極の反応サイトにおけるガス濃度の低下による電圧損失の増大が抑えられるので、高電圧、高電流密度の燃料電池が得られる。

【0018】また、前駆体の T_g が上記範囲であるとイオン交換樹脂の熔融温度が低くなるため、イオン交換樹脂と触媒とを含む電極層をイオン交換膜とともにホットプレスして接合体を形成する場合、従来の材料に比べてかなり低い温度で十分な強度を有するように接合できる。このため、特に空気極、燃料極ともに本発明のガス拡散電極からなると、接合体の製造が容易になるだけでなく、ホットプレス時に固体高分子電解質であるイオン交換膜及びイオン交換樹脂が高温にならないので含水率が低下せず、電池として高出力が達成できるので好ましい。

【0019】さらに、イオン交換樹脂の前駆体の T_g をイオン交換膜の前駆体の T_g より低くすれば、イオン交換膜が流動性をおびにくい温度範囲でホットプレスできる。そのため、イオン交換膜が変形しにくく、燃料極と空気極とのショート及びイオン交換膜の局所的な薄膜化による膜強度の低下を回避できる。

【0020】また、前駆体の T_g が上記範囲であるとイオン交換樹脂の分子量は極端には大きくないので、イオン交換樹脂は溶媒に溶解して溶液化することが容易となり、かつ溶液の粘度も低下するため、触媒粒子を効果的に被覆でき、電池として高い出力を得ることができる。

【0021】また、本発明のガス拡散電極に含まれるイオン交換樹脂は、イオン交換容量（以下、 A_1 という）が $0.5 \sim 2.0$ ミリ当量/グラム乾燥樹脂であることが好ましい。一般に、イオン交換樹脂は、 A_1 が大きいほど含水率が高く、プロトン導電率が高く、ガス透過性が高い。 A_1 が 0.5 ミリ当量/グラム乾燥樹脂未満であるとイオン交換樹脂の抵抗が大きくなる。また A_1 が 2.0 ミリ当量/グラム乾燥樹脂を超えると、樹脂の構造上エーテル側鎖が多くなりすぎて固体状態を維持するのが困難となるために、ガス拡散電極に含有させる樹脂

としては不適當である。特に0.7~1.4ミリ当量／グラム乾燥樹脂であることが好ましい。

【0022】気相から触媒に対してスムーズに反応ガスを供給させるには、含水率の高いイオン交換樹脂、すなわち前駆体の T_g が低いイオン交換樹脂が触媒を被覆していることが好ましい。前駆体の T_g が低いイオン交換樹脂を有するガス拡散電極を使用することにより、燃料電池は安定して高出力を得られる。

【0023】また、発電時には電気浸透水が燃料極から空気極へ移動するため、燃料極では触媒を被覆するイオン交換樹脂が脱水されて高抵抗化する傾向にある。しかし、膜の乾燥を防ぐため、燃料極及び空気極に供給されるガスは通常加湿されているので、前駆体の T_g が低く含水率の高いイオン交換樹脂を用いると気相の水蒸気から吸水しやすく、燃料極でもイオン交換樹脂の高抵抗化を回避できる。

【0024】本発明のガス拡散電極に含まれる触媒とイオン交換樹脂とは、重量比で触媒：イオン交換樹脂＝0.40：0.60~0.95：0.05であることが、電極の導電性と撥水性の観点から好ましい。なお、ここでいう触媒は、カーボンなどの担体に担持された担持触媒の場合は該担体の重量を含むものとする。

【0025】本発明のガス拡散電極は、イオン交換樹脂及び触媒を溶媒に溶解又は分散した液（以下、電極形成用の液という）を噴霧、塗布、濾過等の公知の方法により形成できる。電極は、イオン交換膜上に直接形成してもよいし、カーボンペーパー等からなる集電体上に層状に形成した後にこれをイオン交換膜と接合してもよい。カーボンペーパーのかわりにカーボンとフッ素樹脂からなるカーボン層をカーボン繊維織布上に形成したシートを用いてもよい。また、別途用意した平板上に電極を形成し、これをイオン交換膜に転写してもよい。電極をイオン交換膜上に直接形成しない場合は、公知のホットプレス法、接着法（特開平7-220741、特開平7-254420）等によりイオン交換膜と接合する。

【0026】上記電極形成用の液の粘度は、電極の形成方法により好ましい範囲が異なり、数十cP程度の分散液状のものから2万cP程度のペースト状のものまで、広い粘度範囲のものが使用できる。粘度を調節するために、電極形成用の液には増粘剤や希釈溶媒が含まれていてもよい。増粘剤としてはエチルセルロース、メチルセルロースやセロソルブ系のものが使用できるが、除去操作を必要とするので用いない方が望ましい。希釈溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、フルオロカーボン類、ヒドロフルオロカーボン類、ヒドロクロロフルオロカーボン類、水等が使用できる。

【0027】本発明において、電極、特に水が生成される空気極には撥水化剤が含まれると、水蒸気の凝縮による電極多孔体の閉塞（フラッディング）が抑制できるの

で好ましい。撥水化剤としては、例えば、テトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等が使用できる。また、溶媒に溶解できる含フッ素樹脂は、電極を撥水化処理しやすいので好ましい。撥水化剤は電極中に0.01~30重量%含まれることが好ましい。

【0028】本発明における膜状固体高分子電解質は特には限定されないが、例えば、スルホン酸基、リン酸基又はフェノール系水酸基等を陽イオン交換基として有する樹脂からなることが好ましい。具体的には、例えば本発明における含フッ素カーボンスルホン酸型イオン交換樹脂と同様の構造のフッ素系陽イオン交換樹脂からなることが好ましく、この場合、熱流動性のある前記樹脂の前駆体を熱プレス成形、ロール成形、押出し成形等の公知の方法で膜状に成形し、加水分解、酸型化処理し膜状固体高分子電解質が得られる。また、フッ素系陽イオン交換樹脂をアルコール等の溶媒に溶解した溶液から、溶媒キャスト法で得ることもできる。

【0029】さらに、膜状固体高分子電解質はスルホン酸基又はホスホン酸基等を有する炭化水素系樹脂又は部分フッ素化された炭化水素系樹脂等のイオン交換樹脂からなるものでもよい。具体的には例えば、スチレンをエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体にグラフト重合させた後、スルホン酸基をスチレンに基づく重合単位に導入した樹脂、ポリスルホンやポリエーテルエーテルケトン等をスルホン化した樹脂等からなるものでもよい。

【0030】また、膜状固体高分子電解質は、上記の陽イオン交換樹脂を補強材と複合化した膜からなるものでもよい。補強材としては、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体やテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの補強材はフィブリル状、織布状、不織布状及び多孔体の形態で用いられる。

【0031】膜状固体高分子電解質の厚さは、例えば10~300 μ mのものが使用される。10 μ mより薄いとピンホールが発生しやすくショートするおそれがある。300 μ mより厚いと膜の電気抵抗が高くなり燃料電池の出力特性が低下する。特に20~100 μ mの厚さが好ましい。

【0032】

【実施例】以下に本発明を実施例（例1~3）及び比較例（例4~5）によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0033】ステンレス鋼製オートクレーブに、重合溶媒としての CF_3CFCF_2CHClF と重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリルと、 $CF_3=CF-O$

CF₂CF(CF₃)-OCF₂CF₂SO₂Fとを仕込んだ。次いでオートクレーブ内を液体窒素で十分に脱気した後、CF₂=CF₂を仕込んで70℃にて溶液重合を開始した。重合中は系外からCF₂=CF₂を導入することによりオートクレーブ内の圧力を一定に保持した。10時間後に未反応のCF₂=CF₂をバージして重合を終了させ、得られたポリマー溶液をメタノールで凝集し、洗浄、乾燥させてCF₂=CF₂/CF₂=CF-OCF₂CF₂CF(CF₃)-OCF₂CF₂SO₂F共重合体を得た。

【0034】この共重合体のT_gを測定した後、ジメチルスルホキシド30重量%及びKOH15重量%を含む混合水溶液中でこの共重合体を加水分解し、水洗した後1Nの塩酸中に浸漬することでパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂を得た。

【0035】なお、重合開始剤の量、仕込み溶液中の原料の濃度及び重合時の圧力を調整することにより、T_gが表1に示す値となるイオン交換樹脂4種類を合成した。これらのイオン交換樹脂は、A₂がいずれも1.0ミリ当量/グラム乾燥樹脂である。

【0036】次に、白金が40重量%含まれるようにカーボンブラック粉末に白金を担持してなる触媒と、上記のように得られたイオン交換樹脂とを、重量比で3:1となるようにしてエタノール系溶媒に分散させ、空気極及び燃料極形成用の触媒ペーストとした。

【0037】燃料極、空気極ともに集電体としてはカーボンペーパー（商品名：TGP-H-060、東レ社製）を撥水化処理して用いた。またガス拡散層として、カーボンブラック粉末60重量%とPTFE粉末40重量%とからなる混合物を混練した後圧延して厚さ100μm、空隙率70%でPTFEがフィブリル化したシートを使用した。

【0038】燃料極、空気極ともに、触媒ペーストを上記ガス拡散層に塗布し、乾燥することで電極シートを形成した。このとき、触媒ペーストは、電極シートに含まれる白金の量が0.5mg/cm²となるように塗布し *

*た。電極シートは、燃料極、空気極ともに、有効電極面積が28cm²となるように切り出した。

【0039】固体高分子電解質としてパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換膜（商品名：フレミオンHR、旭硝子社製、イオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂、膜厚50μm）を使用した。空気極及び燃料極は、触媒ペーストが塗布された面を内側に向けて対向させ、その間にイオン交換膜を挟み込んだ状態でホットプレスを行うことにより電極シートと膜を接合させ、接合体を作製した。例1～5のホットプレスの温度は、表1に示す。

【0040】上記接合体を集電体であるカーボンペーパー2枚の間に挟んで測定セルに設置し、常圧（1atm）、ガスは水素/空気系、セル温度80℃において0.5A/cm²の定電流にて連続運転を行い、セルの出力電圧を測定した。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	イオン交換樹脂の前駆体のT _g (℃)		ホットプレス温度 (℃)	セルの出力電圧 (V)
	空気極側	燃料極側		
例1	160	160	140	0.70
例2	130	130	120	0.71
例3	100	100	100	0.65
例4	240	240	140	0.45
例5	240	240	180	0.58

【0042】

【発明の効果】本発明のガス拡散電極は、電極中で触媒を被覆するイオン交換樹脂に対するガスの溶解、拡散が容易なため、触媒上にガスが迅速に供給される。そのため、電極の反応サイトにおけるガス濃度の低下による電圧損失の増大が抑制される。したがって、高出力を長期間安定して得られる固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB12 EE02

EE18 HH00

5H026 AA06 BB08 BB10 CX05 EE02

EE19 HH00 HH08